



별첨 사본은 아래 출원의 원본과 동일함을 증명함.

This is to certify that the following application annexed hereto
is a true copy from the records of the Korean Intellectual
Property Office.

출원번호 : 10-2003-0040773
Application Number

출원년월일 : 2003년 06월 23일
Date of Application JUN 23, 2003

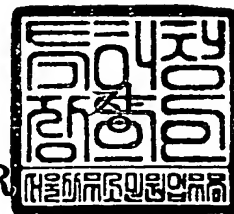
출원인 : 삼성전자주식회사
Applicant(s) SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD.



2003 년 09 월 29 일

특 허 청

COMMISSIONER





【서지사항】

【서류명】	특허출원서
【권리구분】	특허
【수신처】	특허청장
【제출일자】	2003.06.23
【발명의 명칭】	이중층 레지스트막의 하부 레지스트 층의 형성방법
【발명의 영문명칭】	method of formation under layer in a bi-layer resist film
【출원인】	
【명칭】	삼성전자 주식회사
【출원인코드】	1-1998-104271-3
【대리인】	
【성명】	박상수
【대리인코드】	9-1998-000642-5
【포괄위임등록번호】	2000-054081-9
【발명자】	
【성명의 국문표기】	김현우
【성명의 영문표기】	KIM, HYUN WOO
【주민등록번호】	700208-1921219
【우편번호】	442-470
【주소】	경기도 수원시 팔달구 영통동 삼성아파트 922-1004
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	홍진
【성명의 영문표기】	HONG, JIN
【주민등록번호】	670513-1836014
【우편번호】	445-974
【주소】	경기도 화성군 태안읍 병점리 359 대창아파트 103/103
【국적】	KR
【발명자】	
【성명의 국문표기】	정명호
【성명의 영문표기】	JUNG, MYOUNG HO
【주민등록번호】	760212-1470711
【우편번호】	449-901



1020030040773

출력 일자: 2003/10/4

【주소】 경기도 용인시 기흥읍 농서리 7-1 삼성전자 기숙사 월계수동 310호

【국적】 KR

【발명자】

【성명의 국문표기】 우상균

【성명의 영문표기】 WOO, SANG GYUN

【주민등록번호】 630727-1010213

【우편번호】 449-846

【주소】 경기도 용인시 수지읍 풍덕천리 삼성5차아파트 523-1704

【국적】 KR

【심사청구】 청구

【취지】 특허법 제42조의 규정에 의한 출원, 특허법 제60조의 규정에 의한 출원심사를 청구합니다. 대리인 박상수 (인)

【수수료】

【기본출원료】	20 면	29,000 원
【가산출원료】	13 면	13,000 원
【우선권주장료】	0 건	0 원
【심사청구료】	15 항	589,000 원
【합계】		631,000 원

【첨부서류】 1. 요약서·명세서(도면)_1통

【요약서】**【요약】**

이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 제공한다. 상기 형성방법에 있어서는 방향족기를 갖는 중합체와 메타크릴레이트 중합체를 혼합하고, 상기 혼합된 재료를 기판상에 도포하고, 상기 도포된 재료에 빔을 조사한다. 상기 방향족기를 갖는 중합체는 노볼락 중합체이거나 나프탈렌 중합체일 수 있다. 상기 방향족기를 갖는 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함으로써 하부 레지스트 층에 있어서 적정 흡광계수(k)를 확보할 수 있다. 또한, 상기 혼합된 재료에 빔을 조사함으로써 건식식각 내성을 증가시킬 수 있다. 결과적으로 적정 흡광계수(k)와 건식식각 내성이 증가된 하부 레지스트 층을 확보할 수 있다.

【대표도】

도 1

【색인어】

bi-layer, under layer, extinction coefficient, etch resistance

【명세서】**【발명의 명칭】**

이중층 레지스트막의 하부 레지스트 층의 형성방법{method of formation under layer in a bi-layer resist film}

【도면의 간단한 설명】

도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 설명하기 위한 플로우 차트이다.

도 2는 하부 레지스트 층의 두께와 흡광계수(k)에 따른 하부 레지스트 층의 반사율을 보여주는 그래프이다.

도 3은 본 발명의 제 2 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 설명하기 위한 플로우 차트이다.

도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 하부 레지스트 층을 이용한 반도체 제조방법을 설명하기 위한 단면도이다.

【발명의 상세한 설명】**【발명의 목적】****【발명이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술】**

<5> 본 발명은 레지스트 층의 형성방법에 관한 것으로 더욱 상세하게는 이중층 레지스트 (bi-layer resist; BLR)의 하부 레지스트 층(under layer)의 형성방법에 관한 것이다.

<6> 반도체 소자의 집적도가 증가함에 따라 더욱 더 미세한 패턴 형성이 요구되고 있다. 이를 위해 사진공정(photolithography process)에 있어서의 빛의 파장은 점점 짧아지고 있는데,

특히 256M DRAM을 지나 1G DRAM으로 집적도가 증가하면서 아르곤 플루오라이드 엑시머 레이저 (argon fluoride(ArF) eximer laser)에 의한 193nm의 원 자외선(deep UV)영역이 사용되고 있다. 이에 따라 상기 원 자외선 영역에 적합한 새로운 레지스트가 요구되고 있는바, 초점심도 (depth of focus; DOF) 마진이 크고 해상도가 높을 뿐 아니라, 큰 패턴 종횡비(aspect ratio)를 확보할 수 있는 이중층 레지스트에 대한 연구가 진행되고 있다.

<7> 이러한 이중층 레지스트는 하부 레지스트 층(under layer)과 상부 레지스트 층(top layer)으로 이루어져 있으며, 상기 상부 레지스트 층은 실리콘을 함유한 감광성 재료이다. 상기 이중층 레지스트를 패터닝하는 것은 상기 상부 레지스트 층을 노광과 현상에 의해 패터닝한 후, 산소 플라즈마 식각에 의해 하부 레지스트 층으로 패턴을 전사하는 것을 포함한다. 상기 산소 플라즈마 식각 과정에서, 상기 패터닝된 상부 레지스트 층에 함유된 실리콘은 상기 산소와 반응하여 실리콘 산화막(silicon oxide)을 형성하고, 상기 실리콘 산화막은 상기 하부 레지스트 층으로의 패턴전사에 있어 식각 저지막(etch mask)의 역할을 한다. 이로써, 전체 레지스트 층은 두껍게 할 수 있는 반면 직접적으로 노광되는 상부 레지스트 층은 얇게 할 수 있어, 큰 종횡비가 확보될 뿐 아니라 높은 해상도를 얻을 수 있다.

<8> 이러한 이중층 레지스트에 적용되는 상부 레지스트 층에 대해서는 많은 연구(SPIE vol. 3999, p. 1171 (2000), SPIE vol. 2724, p. 344 (1996), SPIE vol. 3678 p. 215 (1999), SPIE vol. 3678, p. 420 (1999), J. Photopolym. Sci. Technol. vol. 10, p585, (1997))가 이루어지고 있는 반면, 하부 레지스트 층에 대해서는 그렇지 않은 상황이다.

<9> 이러한 하부 레지스트 층은 첫째, 상부 레지스트 층의 노광과정에 있어 반사방지막 (anti-reflective layer; ARL)역할을 해야 하는데 이를 위해 적절한 흡광계수(extinction

coefficient; k)를 가져야 한다. 둘째, 하부 레지스트 층으로부터 기판으로의 패턴 전사과정에서 우수한 건식식각 내성(dry etch resistance)을 가져야 한다.

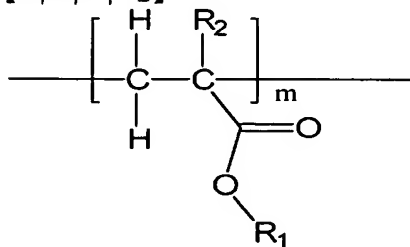
【발명이 이루고자 하는 기술적 과제】

- <10> 본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제는 상술한 문제점을 해결하기 위한 것으로 적절한 흡광계수(k)를 가질 뿐 아니라, 우수한 건식식각 내성을 갖는 이중층 레지스트막의 하부 레지스트 층의 형성방법을 제공한다.

【발명의 구성 및 작용】

- <11> 상술한 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 방향족기를 갖는 중합체와 하기 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체(methacrylate polymer)를 혼합(blend)하고, 상기 혼합된 재료를 기판 상에 도포하고, 상기 도포된 재료에 빔을 조사하는 것을 포함하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 제공한다.

<12> 【화학식 1】

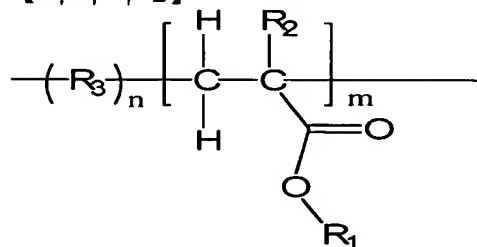


- <13> 상기 식에서, R₁은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R₂는 수소 또는 메틸기이고, m은 10 내지 500 사이의 정수이다.



- <14> 상기 방향족기를 갖는 중합체는 노블락 중합체 또는 나프탈렌 중합체인 것이 바람직하다.
- <15> 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 것이 바람직하다.
- <16> 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 것이 바람직하다.
- <17> 상기 혼합된 재료는 열산 발생제(thermal acid generator), 크로스 링커(cross-linker), 계면활성제 중에서 선택되는 하나 이상을 더욱 포함할 수 있다.
- <18> 상술한 기술적 과제를 이루기 위하여, 본 발명은 방향족기를 갖는 단량체와 메타크릴레이트 단량체로 이루어지는 공중합체 즉, 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 포함하는 재료를 준비하고, 상기 공중합체를 포함하는 재료를 기판 상에 도포하고, 상기 도포된 재료에 빔을 조사하는 것을 포함하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 제공한다.

<19> 【화학식 2】

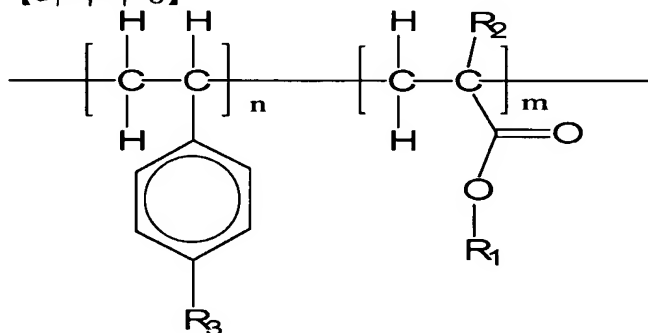


- <20> 상기 식에서, R₁은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내

지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R_2 는 수소 또는 메틸기이고, R_3 은 방향족기를 갖는 단량체이고, m , n 은 각각 10 내지 500 사이의 정수이다.

<21> 상기 공중합체는 스티렌 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체인 것이 바람직하다.

<22> 【화학식 3】



<23> 상기 식에서, R_1 은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R_2 는 수소 또는 메틸기이고, R_3 은 수소, 하이드록시기, 염소 또는 브롬이고, m , n 은 각각 10 내지 500 사이의 정수이다.

<24> 상기 m , n 에 있어서, $\frac{m}{m+n}$ 은 0.3 내지 0.6인 것이 바람직하다.

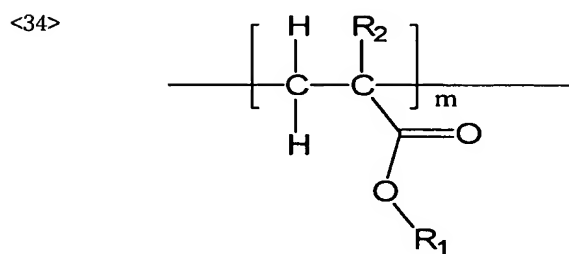
<25> 상기 공중합체를 포함하는 재료는 열산 발생제(thermal acid generator), 크로스 링커(cross-linker), 계면활성제 중에서 선택되는 하나 이상을 더욱 포함할 수 있다.

<26> 상기 빔은 자외선(UV) 또는 전자빔(e-beam)인 것이 바람직하다.

<27> 상기 자외선은 150 내지 180nm의 파장을 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 자외선은 172nm의 파장을 갖는다. 또한, 상기 자외선은 0.1내지 100J/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다.

- <28> 상기 전자빔은 0.1내지 100mC/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다.
- <29> 상기 빔을 조사하는 것은 상온 내지 100℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 또한 상기 온도는 핫플레이트 또는 할로겐 램프를 이용하여 조절할 수 있다.
- <30> 이하, 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위하여 본 발명에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면을 참조하여 보다 상세하게 설명한다.
- <31> 도 1은 본 발명의 제 1 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 설명하기 위한 플로우 차트이다.
- <32> 도 1을 참조하면, 상기 제 1 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성 방법은 방향족기를 갖는 중합체와 하기 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체를 혼합하고(단계 11), 상기 혼합된 재료를 기판 상에 도포하고(단계 13), 상기 도포된 재료에 빔을 조사하는(단계 15) 것을 포함한다.

<33> <화학식 1>



- <35> 상기 식에서, R₁은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R₂는 수소 또는 메틸기이고, m은 10 내지 500 사이의 정수이다.

- <36> 상기 방향족기는 원자외선 영역(deep UV; DUV)의 빛을 강하게 흡수하므로, 상기 방향족기를 갖는 중합체는 큰 흡광계수(k)를 나타낸다. 따라서, 상기 흡광계수(k)를 조절하기 위해 원자외선 영역에서 투명하고 흡광계수(k)가 작은 상기 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체를 혼합한다.
- <37> 그러나, 상기 메타크릴레이트 중합체는 건식식각 내성이 불량하므로 상기 혼합한 재료를 하부 레지스트 층으로 바로 사용할 경우에는, 기판으로의 패턴전사 과정에서 레지스트 패턴의 무너짐 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 상기 혼합한 재료에 빔을 조사함으로써 건식식각 내성을 높인다. 부연하면, 상기 빔의 조사에 의해 상기 메타크릴레이트 중합체는 자유 라디칼 반응(free radical reaction)을 일으킨다. 이 때, 상기 메타크릴레이트 중합체는 그의 카르보닐기(carbonyl group) 또는 카르복실기(carboxyl group) 결합이 분해됨과 동시에 가교(cross linking)된다. 이로써, 건식식각 내성에 악 영향을 주는 것으로 알려진 산소가 제거됨에 따라 탄소밀도가 급격히 증가하고 이로 인해 건식식각 내성이 양호해진 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층을 얻을 수 있다.
- <38> 상기 방향족기를 갖는 중합체는 노불락 중합체 또는 나프탈렌 중합체인 것이 바람직하다. 또한, 상기 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체의 평균분자량은 800 내지 80000인 것이 바람직하다.
- <39> 한편, 상기 하부 레지스트 층이 193nm 파장영역에서 반사방지막으로서의 역할을 수행하려면 1% 이하의 반사율을 가져야 한다. 상기 반사율이 1%를 초과하면 상부 레지스트 층(top layer)에 언더컷을 유발하므로 부적절하다. 도 2를 참조하면, 상기 하부 레지스트 층의 두께가 200nm인 경우에 있어, 1% 이하의 반사율을 얻기 위해서는 상기 하부 레지스트 층의 흡광계수(k)는 0.3이하여야 한다.

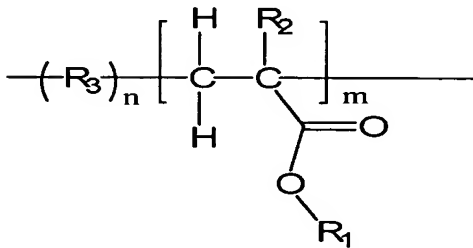
- <40> 상기 메타크릴레이트 중합체가 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20wt% 미만인 경우 흡광계수(k)는 0.3을 초과하고, 상기 메타크릴레이트 중합체가 70wt%를 초과하는 경우는 건식식각 내성 측면에서 불리하다. 따라서, 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 것이 바람직하다.
- <41> 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 것이 바람직하다. 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합하는 경우와 마찬가지로, 상기 메타크릴레이트 중합체가 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20wt% 미만인 경우 상기 흡광계수(k)는 0.3을 초과하고, 70wt%를 초과하는 경우는 건식식각 내성 측면에서 불리하다.
- <42> 상기 혼합된 재료에는 열산 발생제(thermal acid generator), 크로스링커(cross-linker), 계면활성제 중에서 선택되는 하나 이상을 더욱 포함할 수 있다.
- <43> 상기 빔은 자외선(UV) 또는 전자빔(e-beam)일 수 있다.
- <44> 상기 자외선은 150 내지 180nm의 파장을 갖는 것이 바람직하다. 상기 메타크릴레이트 중합체가 자유 라디칼 반응에 의해 양호하게 가교되기 위해서는 상기 자외선은 상기 범위내의 파장을 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 자외선은 172nm의 파장을 갖는다. 또한, 상기 자외선은 0.1내지 100J/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 상기 자외선의 에너지는 0.1J/cm²이상이면 상기 반응을 일으키는데 적합하나, 100J/cm²을 초과하는 경우는 작업처리량(throughput)에 있어서 문제가 된다.



- <45> 상기 전자빔은 0.1내지 100mC/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 상기 자외선의 경우와 마찬가지로 상기 전자빔의 에너지는 0.1mC/cm²이상이면 상기 반응을 일으키는데 적합하나, 100mC/cm²을 초과하는 경우는 작업처리량(throughput)에 있어서 문제가 된다.
- <46> 상기 빔을 조사하는 것은 상온 내지 100℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 온도는 핫플레이트 또는 할로겐 램프를 이용하여 조절할 수 있다.
- <47> 도 3은 본 발명의 제 2 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법을 설명하기 위한 플로우 차트이다.
- <48> 도 3을 참조하면, 상기 제 2 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성 방법은 방향족기를 갖는 단량체와 메타크릴레이트 단량체로 이루어지는 공중합체 즉, 하기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 포함하는 재료를 준비하고(단계 21), 상기 공중합체를 포함하는 재료를 기판 상에 도포하고(단계 23), 상기 도포된 재료에 빔을 조사하는 것(단계 25)을 포함한다.

<49> <화학식 2>

<50>

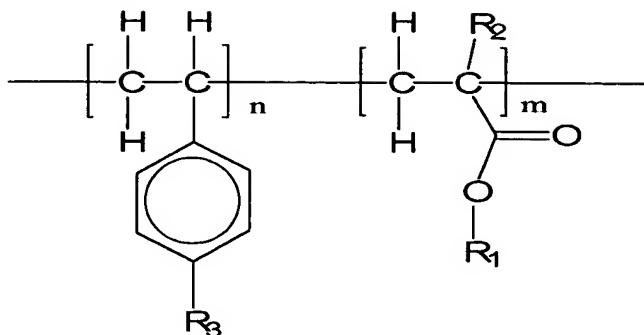


- <51> 상기 식에서, R₁은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R₂는 수소 또는 메틸기이고, R₃은 방향족기를 갖는 단량체이고, m, n은 각각 10 내지 500 사이의 정수이다.

- <52> 상기 방향족기는 원자외선 영역(deep UV; DUV)의 빛을 강하게 흡수하므로, 상기 방향족기를 갖는 단량체는 흡광계수(k)가 크다. 따라서, 원자외선 영역에서 투명하고 흡광계수(k)가 작은 상기 메타크릴레이트 단량체를 도입하여 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 적용함으로써 상기 흡광계수(k)를 조절한다.
- <53> 그러나, 상기 메타크릴레이트 단량체를 갖는 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 건식식각 내성이 불량하므로 하부 레지스트 층으로 바로 사용할 경우에는, 기관으로의 패턴전사 과정에서 레지스트 패턴의 무너짐 현상이 발생할 수 있다. 따라서, 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 포함하는 재료에 빔을 조사함으로써 건식식각 내성을 높인다. 부연하면, 상기 빔의 조사에 의해 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 자유 라디칼 반응(free radical reaction)을 일으킨다. 이 때, 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 그의 카르보닐기(carbonyl group) 또는 카르복실기(carboxyl group) 결합이 분해됨과 동시에 가교(cross linking)된다. 이로써, 건식식각 내성에 악 영향을 주는 것으로 알려진 산소가 제거됨에 따라 탄소밀도가 급격히 증가하고 이로 인해 건식식각 내성이 양호해진 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층을 얻을 수 있다.
- <54> 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체의 평균분자량은 1000 내지 100000인 것이 바람직하다.
- <55> 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 스티렌 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 하기 화학식 3으로 표시되는 공중합체인 것이 바람직하다.
- <56> <화학식 3>



<57>



<58>

상기 식에서, R_1 은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R_2 는 수소 또는 메틸기이고, R_3 은 수소, 하이드록시기, 염소 또는 브롬이고, m , n 은 각각 10 내지 500 사이의 정수이다.

<59>

상기 화학식 3로 표시되는 공중합체의 평균분자량은 2000 내지 100000인 것이 바람직하다.

<60>

상기 m , n 에 있어서, $\frac{m}{m+n}$ 은 0.3 내지 0.6인 것이 바람직하다. 상기 $\frac{m}{m+n}$ 이 0.3 미만이면 상기 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 흡광계수(k)는 0.3을 초과하므로 부적절하다. 또한, 상기 $\frac{m}{m+n}$ 이 0.6을 초과하는 경우는 건식식각 내성 측면에서 불리하다.

<61>

상기 공중합체를 포함하는 재료는 열산 발생제(thermal acid generator), 크로스 링커(cross-linker), 계면활성제 중에서 선택되는 하나 이상을 더욱 포함할 수 있다.

<62>

상기 빔은 자외선(UV) 또는 전자빔(e-beam)일 수 있다.

<63>

상기 자외선은 150 내지 180nm의 파장을 갖는 것이 바람직하다. 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체가 자유 라디칼 반응을 일으켜, 양호하게 가교되기 위해서는 상기 자외선은 상기 범위내의 파장을 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 자외선은 172nm의 파장을 갖

는다. 또한 상기 자외선은 0.1내지 100J/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 상기 자외선의 에너지는 0.1J/cm²이상이면 상기 반응을 일으키는데 적합하나, 100J/cm²을 초과하는 경우는 작업 처리량(throughput)에 있어서 문제가 된다.

<64> 상기 전자빔은 0.1내지 100mC/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 상기 자외선의 경우와 마찬가지로 상기 전자빔의 에너지는 0.1mC/cm²이상이면 상기 반응을 일으키는데 적합하나, 100mC/cm²을 초과하는 경우는 작업처리량(throughput)에 있어서 문제가 된다.

<65> 상기 빔을 조사하는 것은 상온 내지 100℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 온도는 핫플레이트 또는 할로젠 램프를 이용하여 조절할 수 있다.

<66> 도 4a 내지 도 4d는 본 발명의 제 3 실시예에 따른 하부 레지스트 층을 이용한 반도체 제조방법을 설명하기 위한 단면도이다.

<67> 도 4a를 참조하면, 기판(200) 상에 하부 레지스트 재료(300)를 도포한 후, 제 1 프리베이크를 실시한다. 상기 기판(200)은 일반적으로 반도체 공정에서 적용되는 실리콘 질화막, 폴리실리콘막, 실리콘 산화막, 금속막 중에서 선택되는 하나일 수 있다.

<68> 상기 하부 레지스트 재료(300)는 방향족기를 갖는 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체를 혼합한 재료이거나, 방향족기를 갖는 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체를 포함하는 재료일 수 있다.

<69> 상기 방향족기를 갖는 중합체는 노볼락 중합체 또는 나프탈렌 중합체인 것이 바람직하다. 상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 나



프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 것이 바람직하다.

<70> 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 스티렌 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체인 것이 바람직하다. 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체의 m, n 에 있어서, $\frac{m}{m+n}$ 은 0.3 내지 0.6인 것이 바람직하다.

<71> 상기 혼합된 재료 또는 상기 공중합체를 포함하는 재료에는 열산 발생제(thermal acid generator), 크로스링커(cross-linker), 계면활성제 중에서 선택되는 하나 이상을 더욱 포함할 수 있다.

<72> 상기 하부 레지스트 재료(300)는 200 내지 1000nm의 두께로 도포하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 도포는 스핀 코팅일 수 있다.

<73> 상기 제 1 프리베이크는 100 내지 250℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

<74> 도 4b를 참조하면, 상기 하부 레지스트 재료(300)에 빔을 조사함으로써 하부 레지스트 층(under layer; 330)을 형성한다. 이어서, 상기 하부 레지스트 층(330) 상에 상부 레지스트 층(top layer; 400)을 형성하고 제 2 프리베이크를 실시한다.

<75> 상기 하부 레지스트 재료(300)에 빔을 조사함으로써 건식식각 내성을 높인다. 부연하면, 상기 빔의 조사에 의해 상기 메타크릴레이트 중합체 또는 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 자유 라디칼 반응(free radical reaction)을 일으킨다. 이 때, 상기 메타크릴레이트 중합체 또는 상기 화학식 2로 표시되는 공중합체는 그의 카르보닐기(carbonyl group) 또는 카르복실기(carboxyl group) 결합이 분해됨과 동시에 가교(cross linking) 됨으로써, 하부 레지스트

층(330)을 형성한다. 이로써, 건식식각 내성에 악 영향을 주는 것으로 알려진 산소가 제거됨에 따라 탄소밀도가 급격히 증가하고 이로 인해 건식식각 내성이 양호해진 하부 레지스트 층(330)을 얻을 수 있다.

<76> 상기 빔은 자외선(UV) 또는 전자빔(e-beam)일 수 있다.

<77> 상기 자외선은 150 내지 180nm의 파장을 갖는 것이 바람직하다. 더욱 바람직하게는 상기 자외선은 172nm의 파장을 갖는다. 또한 상기 자외선은 0.1내지 100J/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 상기 자외선의 에너지는 0.1J/cm²이상이면 상기 반응을 일으키는데 적합하나, 100J/cm²을 초과하는 경우는 작업처리량(throughput)에 있어서 문제가 된다.

<78> 상기 전자빔은 0.1내지 100mC/cm²의 에너지를 갖는 것이 바람직하다. 상기 자외선의 경우와 마찬가지로 상기 전자빔의 에너지는 0.1mC/cm²이상이면 상기 반응을 일으키는데 적합하나, 100mC/cm²을 초과하는 경우는 작업처리량(throughput)에 있어서 문제가 된다.

<79> 상기 빔을 조사하는 것은 상온 내지 100℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다. 상기 온도는 핫플레이트 또는 할로겐 램프를 이용하여 조절할 수 있다.

<80> 상기 상부 레지스트층(400)은 실리콘을 함유한 감광성 재료이면 어떠한 것이라도 가능하다. 상기 상부 레지스트층(400)이 실리콘을 함유한 화학증폭형 레지스트(chemically amplified resist)인 경우, 일반적으로 상부 레지스트층과 하부레지스트층 사이에서는 상호혼합(intermixing)의 발생이 문제된다. 그러나, 상기 하부 레지스트 층의 형성에 있어 빔을 조사하여 가교시킴으로써 상기 상호혼합의 문제를 완화시킬 수 있다.

<81> 상기 제 2 프리베이킹은 90 내지 150℃의 온도에서 수행하는 것이 바람직하다.

- <82> 도 4c를 참조하면, 상기 상부 레지스트 층(400)을 노광 후 포스트 베이킹(post exposure bake; PEB), 현상하여 상부 레지스트 패턴(450)을 형성함과 동시에 하부레지스트 층(330)을 노출시킨다.
- <83> 상기 노광은 ArF(193nm), F₂(157nm), E-beam, X-선 중에서 선택되는 하나를 이용하여 실시할 수 있다. 또한, 상기 상부 레지스트 패턴(450)은 라인/스페이스, 콘택홀, 섬 형태 등 모든 패턴이 될 수 있다.
- <84> 도 4d를 참조하면, 상기 노출된 하부 레지스트 층(330)을 산소 플라즈마 식각에 의해 현상함으로써, 상기 하부레지스트 패턴(350)을 형성함과 동시에 하부의 기판(200)을 노출시킨다. 상기 산소 플라즈마 식각은 산소 반응이온식각(reactive ion etch; RIE)인 것이 바람직하다. 상기 산소 플라즈마 식각에 의해 상기 상부 레지스트 패턴(450)의 실리콘은 실리콘 옥사이드(silicon oxide; SiO_x)로 변하면서 상기 하부 레지스트 층(330)에 대해 식각마스크로 작용한다. 이어서, 상기 하부레지스트 패턴(350)을 식각마스크로 하여 기판(200)을 식각한 후, 애싱을 실시하여 상기 상·하부 레지스트(450, 350)를 제거한다. 상기 애싱은 산소를 이용한 애싱일 수 있다.
- <85> 이하, 본 발명의 이해를 돕기 위해 실험예(example)를 제시한다. 다만, 하기의 실험예는 본 발명의 이해를 돕기 위한 것일 뿐, 본 발명이 하기의 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <86> 하기 실험예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 5는 본 발명의 제 1 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 흡광계수(k) 및 건식식각 내성을 살펴보기 위한 실험예이다.
- <87> <실험예 1>

<88> 노볼락 중합체와 상기 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체를 혼합하되, 상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20wt%로 혼합하여 하부 레지스트 재료를 준비하였다. 상기 하부 레지스트 재료를 실리콘 질화막 기판 상에 200nm의 두께로 도포하고, 200℃의 온도로 제 1 프리베이크를 실시하였다. 상기 베이크된 하부 레지스트 재료에 파장 172nm의 자외선을 10J/cm²의 에너지로 전면 조사하여 하부 레지스트 층을 형성하였다. 이어서, 상부 레지스트로 실리콘이 함유된 SBX 4102K(JSR사)를 도포하고 110℃의 온도로 제 2 프리베이크를 실시하였다. 상기 도포된 상부 레지스트를 파장 193nm의 엑시머 레이저로 노광, 포스트 베이크(PEB), 현상하여 상기 상부 레지스트를 패터닝한 후, 산소 반응이온식각(O₂ RIE)으로 하부 레지스트 층에 패턴을 전사하였다. 이어서, 상기 하부 레지스트를 마스크로 하여 기판을 식각하고, 산소 애칭으로 상기 상·하부 레지스트를 제거하였다.

<89> <실험예 2>

<90> 상기 메타크릴레이트 중합체를 상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 30wt%로 혼합하여 하부 레지스트 재료를 준비한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실험하였다.

<91> <실험예 3>

<92> 상기 메타크릴레이트 중합체를 상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 40wt%로 혼합하여 하부 레지스트 재료를 준비한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실험하였다.

<93> <실험예 4>

<94> 상기 메타크릴레이트 중합체를 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 50wt%로 혼합하여 하부 레지스트 재료를 준비한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실험하였다.

<95> <실험예 5>

<96> 상기 메타크릴레이트 중합체를 상기 노블락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 70wt%로 혼합하여 하부 레지스트 재료를 준비한 것을 제외하고는 실험예 1과 동일한 방법으로 실험하였다.

<97> <비교예 1 내지 5>

<98> 비교예 1 내지 5는 하부 레지스트 재료에 파장 172nm의 자외선을 조사하지 않은 것을 제외하고는 각각 상기 실험예 1 내지 5와 동일한 방법으로 실험하였다.

<99> 상기 실험예 1 내지 5 및 상기 비교예 1 내지 5 각각에 있어서 기판상에 상기 하부 레지스트 재료를 도포한 후 상기 하부 레지스트 재료의 흡광계수(k)를 193nm 파장영역에서 측정하고, 상기 기판을 식각하는 과정에 있어서 상기 하부 레지스트의 식각속도를 측정한 결과를 표 1에 나타내었다. 표 1의 PMA의 wt%는 노블락 중합체와 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대한 메타크릴레이트 중합체의 wt%를 나타낸다.

<100> 【표 1】

항목	PMA의 wt%	흡광계수(k)	식각 속도 (Å/min)	
			실험예	비교예
실험예 1/비교예 1	20	0.3	500	650
실험예 2/비교예 2	30	0.27	520	670
실험예 3/비교예 3	40	0.23	530	690
실험예 4/비교예 4	50	0.21	560	700
실험예 5/비교예 5	70	0.1	600	800

- <101> 상기 표 1을 참조하면, 193nm의 파장영역에서 0.3이하의 흡광계수(k)를 얻기 위해서는 노블락과 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대한 메타크릴레이트 중합체의 wt%는 20wt% 이상이어야 함을 알 수 있다. 또한, 상기 기판을 식각하는 과정에서, 상기 하부 레지스트의 패턴 무너짐 현상이 없는 적정 식각속도 600Å/min이하의 식각속도를 확보하기 위해서는 상기 메타크릴레이트 중합체는 70wt% 이하이어야 함을 알 수 있다. 따라서, 상기 메타크릴레이트 중합체는 노블락과 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%인 것이 바람직하다.
- <102> 또한, 하부 레지스트 재료에 파장 172nm의 자외선을 조사한 실험예의 경우는 자외선을 조사하지 않은 비교예의 경우에 대해 하부 레지스트의 식각속도가 약 25%정도 느려져 하부 레지스트의 건식식각 내성이 증가한 것을 알 수 있다.
- <103> 하기 실험예 6 내지 9 및 비교예 6 내지 9는 본 발명의 제 2 실시예에 따른 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 흡광계수(k) 및 건식식각 내성을 살펴보기 위한 실험예이다.
- <104> <실험예 6>
- <105> 상기 화학식 3으로 표시되는 공중합체의 m, n에 있어서, $\frac{m}{m+n}$ 은 0.3인 공중합체를 하부 레지스트 재료로서 준비하였다. 상기 하부 레지스트 재료를 실리콘 질화막 기판 상에 200nm의 두께로 도포하고, 150℃의 온도로 제 1 프리베이크를 실시하였다. 상기 베이크된 하부 레지스트 재료에 파장 172nm의 자외선을 5J/cm²의 에너지로 전면 조사하여 하부 레지스트 층을 형성하였다. 이어서, 상부 레지스트로 실리콘이 함유된 SBX 4102K(JSR사)를 도포하고 110℃의 온도로 제 2 프리베이크를 실시하였다. 상기 도포된 상부 레지스트를 파장 193nm의 엑시머 레이저로 노광, 포스트 베이크(PEB), 현상하여 상기 상부 레지스트를 패터닝한 후, 산소

반응이온식각(O₂ RIE)으로 하부 레지스트 층에 패턴을 전사하였다. 이어서, 상기 하부 레지스트를 마스크로 하여 기판을 식각하고, 산소 애싱으로 상기 상·하부 레지스트를 제거하였다.

<106> <실험예 7>

<107> 상기 $\frac{m}{m+n}$ 은 0.4인 공중합체를 하부 레지스트 재료로서 준비한 것을 제외하고는 실험예 6과 동일한 방법으로 실험하였다.

<108> <실험예 8>

<109> 상기 $\frac{m}{m+n}$ 은 0.5인 공중합체를 하부 레지스트 재료로서 준비한 것을 제외하고는 실험예 6과 동일한 방법으로 실험하였다.

<110> <실험예 9>

<111> 상기 $\frac{m}{m+n}$ 은 0.6인 공중합체를 하부 레지스트 재료로서 준비한 것을 제외하고는 실험예 6과 동일한 방법으로 실험하였다.

<112> <비교예 6 내지 9>

<113> 비교예 6 내지 9는 하부 레지스트 재료에 파장 172nm의 자외선을 조사하지 않은 것을 제외하고는 각각 상기 실험예 6 내지 9와 동일한 방법으로 실험하였다.

<114> 상기 실험예 6 내지 9 및 상기 비교예 6 내지 9 각각에 있어서, 기판 상에 상기 하부 레지스트 재료를 도포한 후 상기 하부 레지스트 재료의 흡광계수(k)를 193nm 파장영역에서 측정하고, 상기 기판을 식각하는 과정에 있어서 상기 하부 레지스트의 식각속도를 측정한 결과를 표 2에 나타내었다.

<115> 【표 2】

항목	$\frac{m}{m+n}$	흡광계수(k)	식각 속도 (Å/min)	
			실험예	비교예
실험예 6/비교예 6	0.3	0.31	510	630
실험예 7/비교예 7	0.4	0.22	530	660
실험예 8/비교예 8	0.5	0.15	560	750
실험예 9/비교예 9	0.6	0.11	580	780

<116> 상기 표 2 참조하면, 193nm의 파장영역에서 0.3이하의 흡광계수(k)를 얻기 위해서는 $\frac{m}{m+n}$ 는 0.3 이상이어야 함을 알 수 있다. 또한, 상기 기판을 식각하는 과정에서, 상기 하부 레지스트의 패턴 무너짐 현상이 없는 적정 식각속도인 600Å/min이하의 식각속도를 확보하기 위해서는 상기 $\frac{m}{m+n}$ 은 0.6이하여야 함을 알 수 있다. 따라서, 상기 $\frac{m}{m+n}$ 은 0.3 내지 0.6인 것이 바람직하다.

<117> 또한, 하부 레지스트 재료에 파장 172nm의 자외선을 조사한 실험예의 경우는 자외선을 조사하지 않은 비교예의 경우에 대해 하부 레지스트의 식각속도가 약 20내지 25%정도 느려져 하부 레지스트의 건식식각 내성이 증가한 것을 알 수 있다.

【발명의 효과】

<118> 상술한 바와 같이, 본 발명에서는 방향족기를 갖는 중합체와 화학식 1로 표시되는 메타크릴레이트 중합체를 혼합하거나, 방향족기를 갖는 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 화학식 2로 표시되는 공중합체를 포함하는 재료를 적용함으로써 하부 레지스트 층에 있어서 적정 흡광계수(k)를 확보할 수 있다. 또한, 상기 혼합된 재료 또는 상기 공중합체 재료에 빔을 조사함으로써 건식식각 내성을 증가시킬 수 있다. 결과적으로 적정 흡광계수(k)와 건식식각 내성이 증가된 하부 레지스트 층을 확보할 수 있다.

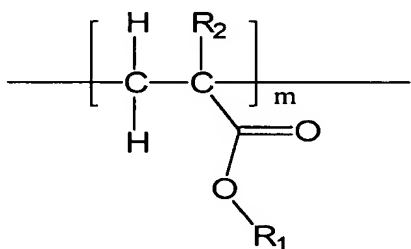
【특허청구범위】

【청구항 1】

방향족기를 갖는 중합체와 하기 화학식으로 표시되는 메타크릴레이트 중합체 (methacrylate polymer)를 혼합(blend)하고,

상기 혼합된 재료를 기판 상에 도포하고,

상기 도포된 재료에 빔을 조사하는 것을 포함하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.



상기 식에서,

R_1 은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R_2 는 수소 또는 메틸기이고, m 은 10 내지 500 사이의 정수이다.

【청구항 2】

제 1 항에 있어서,

상기 방향족기를 갖는 중합체는

노볼락 중합체 또는 나프탈렌 중합체인 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법

【청구항 3】

제 2 항에 있어서,

상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서,

상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 노볼락 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 4】

제 2 항에 있어서,

상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체를 혼합함에 있어서,

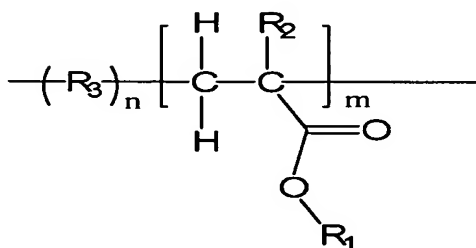
상기 메타크릴레이트 중합체는 상기 나프탈렌 중합체와 상기 메타크릴레이트 중합체의 중량합에 대해 20 내지 70wt%로 혼합하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 5】

방향족기를 갖는 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 하기 화학식으로 표시되는 공중합체를 포함하는 재료를 준비하고,

상기 공중합체를 포함하는 재료를 기판 상에 도포하고,

상기 도포된 재료에 빔을 조사하는 것을 포함하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.



상기 식에서,

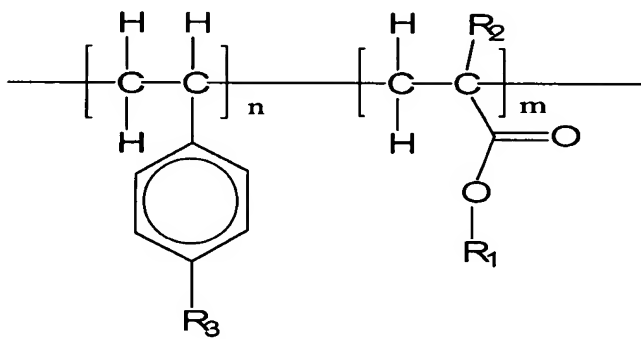
R_1 은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R_2 는 수소 또는 메틸기이고, R_3 은 방향족기를 갖는 단량체이고, m , n 은 각각 10 내지 500 사이의 정수이다.

【청구항 6】

제 5 항에 있어서,

상기 공중합체는

스티렌 단량체와 메타크릴레이트 단량체를 갖는 공중합체 즉, 하기 화학식으로 표시되는 공중합체인 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.



상기 식에서,

R_1 은 방향족 화합물, 탄소수가 1내지 10인 탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 지방족탄화수소, 탄소수가 1 내지 15의 알코올, 탄소수가 1 내지 15의 락톤, 탄소수가 1 내지 15의 에테르 또는 탄소수가 1 내지 15의 카르복시산이고, R_2 는 수소 또는 메틸기이고, R_3 은 수소, 하이드록시기, 염소 또는 브롬이고, m , n 은 각각 10 내지 500 사이의 정수이다.

【청구항 7】

제 6 항에 있어서,

상기 m , n 에 있어서,

$\frac{m}{m+n}$ 은 0.3 내지 0.6인 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 8】

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 혼합된 재료 또는 상기 공중합체를 포함하는 재료는

열산 발생제(thermal acid generator), 크로스 링커(cross-linker), 계면활성제 중에서 선택되는 하나 이상을 더욱 포함하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 9】

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 빔은

자외선(UV) 또는 전자빔(e-beam)인 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 10】

제 9 항에 있어서,

상기 자외선은

150 내지 180nm의 파장을 갖는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 11】

제 10 항에 있어서,

상기 자외선은

172nm의 파장을 갖는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 12】

제 9 항에 있어서,

상기 자외선은

0.1내지 100J/cm²의 에너지를 갖는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 13】

제 9 항에 있어서,

상기 전자빔은

0.1내지 100mC/cm²의 에너지를 갖는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 14】

제 1 항 또는 제 5 항에 있어서,

상기 빔을 조사하는 것은

상온 내지 100℃의 온도에서 수행하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【청구항 15】

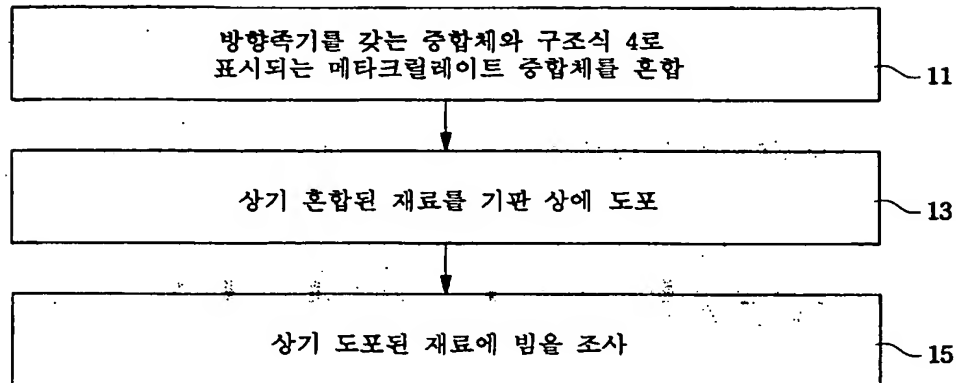
제 14 항에 있어서,

상기 온도는

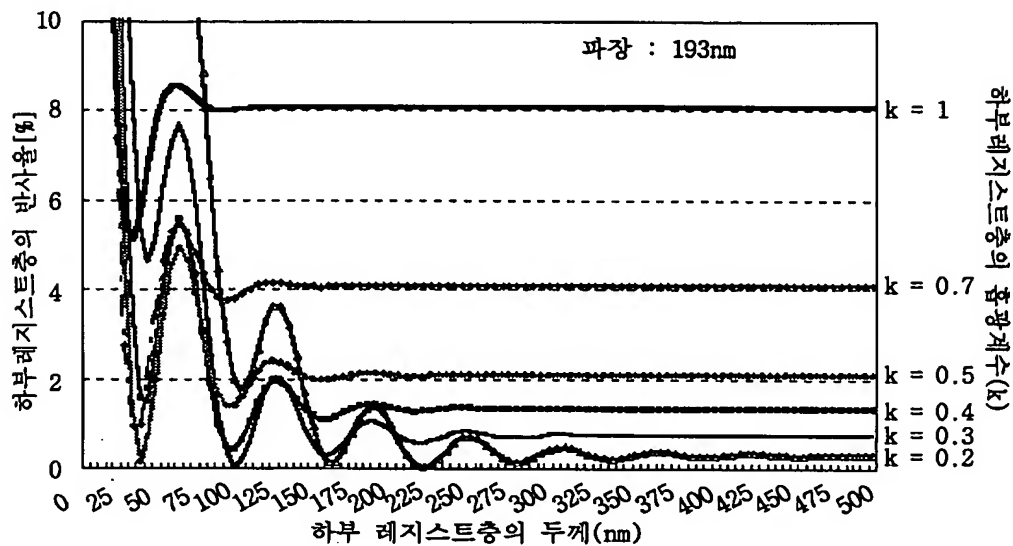
핫플레이트 또는 할로겐 램프를 이용하여 조절하는 이중층 레지스트의 하부 레지스트 층의 형성방법.

【도면】

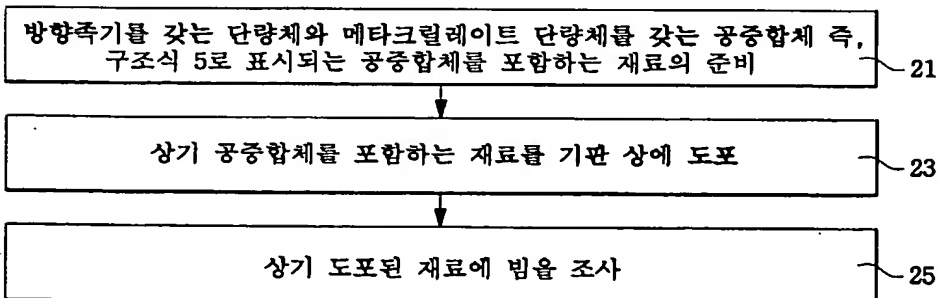
【도 1】



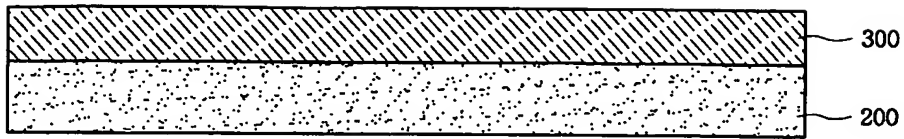
【도 2】



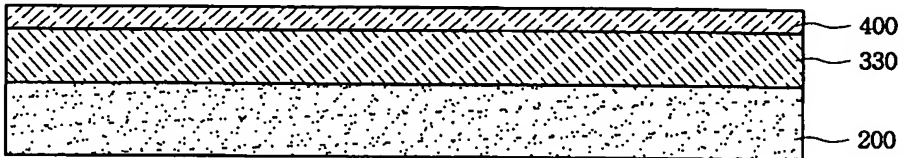
【도 3】



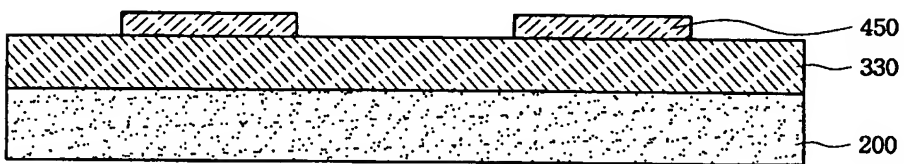
【도 4a】



【도 4b】



【도 4c】



【도 4d】

